

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345726

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 381/12		7106-4H		
C 0 8 F 4/00	MF J			
// C 0 8 G 59/68	NKL			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平5-168567	(71)出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22)出願日	平成5年(1993)6月15日	(72)発明者	高橋 栄治 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内
		(72)発明者	村本 博雄 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内
		(74)代理人	弁理士 東海 裕作 (外1名)

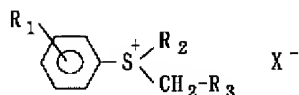
(54)【発明の名称】 新規スルホニウム塩化合物および重合開始剤

(57)【要約】

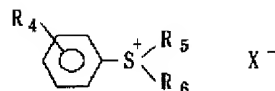
【目的】新規スルホニウム塩化合物の重合開始剤を提供する。

【構成】化1又は化2のスルホニウム塩化合物及びその重合開始剤。

【化1】



【化2】



〔式中、R₁、R₄は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基または、アルコキシカルボニル基を表し、R₂、R₅はアルキル基を表し、R₃は、置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表し、R₆は、アルケニル基、α-アルキルベンジル基、α、α-ジアルキルベンジル基、α-フェニルベンジル基、フルオレニル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、

PF₆又はBF₄を表す〕

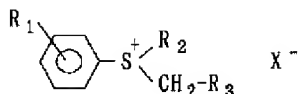
【効果】本発明の新規スルホニウム塩化合物は、カチオン重合性開始剤として有効であり、加熱処理又は光照射することにより、極めて迅速に重合、硬化させることができる。

1

【特許請求の範囲】

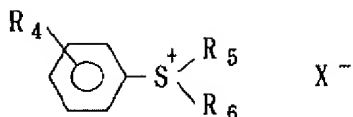
【請求項1】一般式化1又は化2で表されるスルホニウム塩化合物。

【化1】



〔式中、R₁ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を表し、R₂ はアルキル基を表し、R₃ は置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表し、Xは、SbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す〕

【化2】



〔式中、R₄ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基又はアルカノイル基を表し、R₅ はアルキル基を表し、R₆ は、アルケニル基、α-アルキルベンジル基、α、α-ジアルキルベンジル基、α-フェニルベンジル基又はフルオレニル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す〕

【請求項2】請求項1の少なくとも一種を含有することを特徴とするカチオン重合開始剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規スルホニウム塩化合物およびそれを含有するカチオン重合開始剤に関するものである。該重合開始剤を含有するカチオン重合性組成物は、加熱により短時間で硬化することができ、得られた硬化物は、優れた物性を有しているため成型樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤、インキ等の材料として好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来、エポキシ樹脂の硬化剤として、二液系で広く利用されている活性なアミン含有化合物、カルボン酸無水物やメルカプト化合物がある。一方、エポキシ樹脂を一液系として硬化するには、フッ化ホウ素-モノエチルアミンがある。また、熱潜在性カチオン重合開始剤及びその組成物が記載されているものとして、特開昭58-37003号、特開昭63-223002号、特開昭56-152833号、特開平2-178319号、特開平3-17119号などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】活性なアミン含有化合物やカルボン酸無水物により、エポキシ樹脂を硬化する所謂二液系では、完全に各成分を混合する必要があり、

2

硬化時間も数時間要する。また、反応が室温でも逐次的に起こるので、ポットライフが数時間から数日と短く、取り扱い上問題がある。一方、エポキシ樹脂を一液系として硬化することができるフッ化ホウ素-モノエチルアミン系では、取り扱い上が便利ではあるが、硬化温度が160℃以上と高く、しかも完全硬化するのに1~8時間要するという問題がある。また、特開昭58-37003号に記載されているスルホニウム塩系の熱潜在性カチオン重合開始剤および、特開平2-178319号に記載されているピリジニウム塩系の熱潜在性カチオン重合開始剤では、一液系とすることができ、硬化時間も短いという特徴を有しているが、スルホニウム塩系では臭気の問題があり、ピリジニウム塩系では、硬化温度が高いという問題点がある。また、これらの開始剤、特にピリジニウム塩系では、光感知能力が殆ど無いため、光硬化用開始剤として使用することはできない。

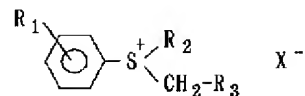
【0004】本発明は、前に述べた事情からみてなされたもので、カチオン重合性化合物を加熱により、短時間に硬化させることができ、また増感剤併用時に高い光硬化性を有する低臭気または無臭気の新規なカチオン重合開始剤を提供するとともに、優れた物性を有する硬化物を提供することを目的としている。

【0005】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため、鋭意検討したところ、特定のスルホニウム塩化合物からなる重合開始剤を用いることで、低温かつ短時間にてカチオン重合性化合物を硬化することができ、更にその硬化物特性に優れた性能を与える新規重合開始剤を見出して本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、下記一般式化3又は化4で表されるスルホニウム塩化合物、および該化合物をの少なくとも一種を含有するカチオン重合開始剤である。

【0006】

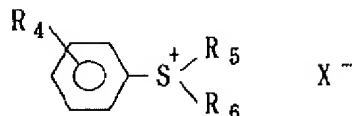
【化3】



【0007】〔式中、R₁ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を表し、R₂ はアルキル基を表し、R₃ は、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表し、Xは、SbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す〕

【0008】

【化4】



【0009】〔式中、R₄ は、水素原子、アルキル基、

3

ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基又はアルカノイル基を表し、 R_5 はアルキル基を表し、 R_6 は、アルケニル基、 α -アルキルベンジル基、 α 、 α -ジアルキルベンジル基、 α -フェニルベンジル基又はフルオレニル基を表し、Xは SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 を表す]以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明のスルホニウム塩化合物は、上記の一般式化3又は化4で表されるが、一般式化3において、 R_1 は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル等のアルキル基、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、カルボキシ基、メトキシカルボキシ基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基又は置換されていても良いフェノキシカルボニル基の群より選ばれた基であり、 R_2 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル等のアルキル基の群より選ばれた基であり、 R_3 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル等のアルキル基、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよいフェニル基又はナフチル基の群より選ばれた基である。また、Xは、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 であり、この内、 SbF_6 が好んで用いられる。

【0011】また、一般式化4において、 R_4 は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル等のアルキル基、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、

4

エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルカノイル基の群より選ばれた基であり、 R_5 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル等のアルキル基の群より選ばれた基であり、 R_6 は、シンナミル基、 β -メタリル基等のアルケニル基、 α -メチルベンジル基や α -メチルベンジル基等の α -アルキルベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基や α 、 α -ジエチルベンジル基等の α 、 α -ジアルキルベンジル基、 α -フェニルベンジル基、フルオレニル基の群より選ばれた基である。また、Xは、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 であり、この内、 SbF_6 が好んで用いられる。

【0012】該スルホニウム塩化合物は、例えば、次の方法で得ることができる。フェニルベンジルスルフィド、4-ヒドロキシフェニルシンナミルスルフィド、 α -フェニルベンジルフエニルスルフィド、1-ナフチルメチルフエニルスルフィド等の芳香族スルフィド化合物とジメチル硫酸又は p -トルエンスルホン酸メチル等のスルホン酸アルキルエステルとを等モルづつ、必要に応じてメタノール、ジオキサン、アセトニトリル等の溶媒存在下に室温 $\sim 80^\circ\text{C}$ で数時間 ~ 30 日間反応させ、次いで、得られた化合物を水もしくは水-メタノール系等の水-有機溶媒系に溶解せしめ、六フッ化アンチモン酸ナトリウムなどを加え激しく攪拌し、析出した液状または固形物の生成物を分離後、乾燥して得られる。

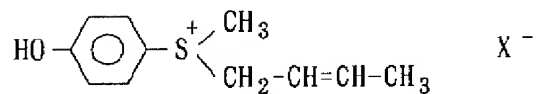
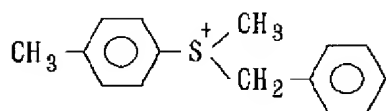
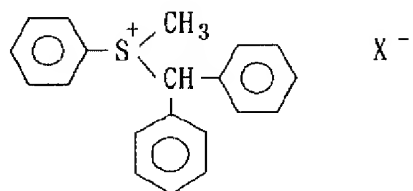
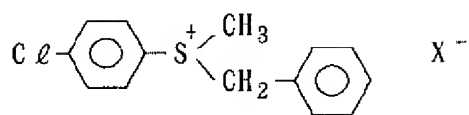
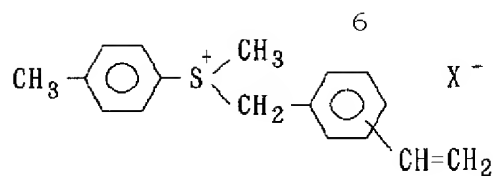
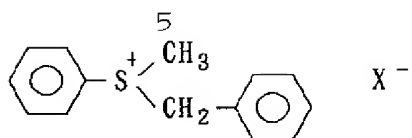
【0013】本発明の代表的なスルホニウム塩化合物として、次の化5 \sim 化7に示されるものが例示される。但し、式中のXは、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 である。

【0014】

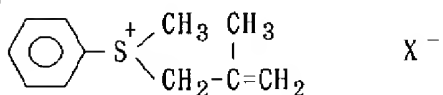
【化5】

(4)

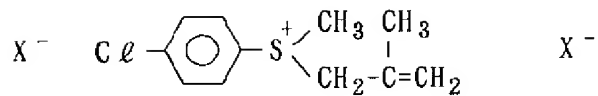
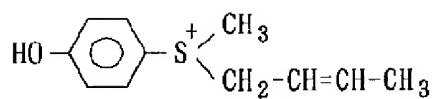
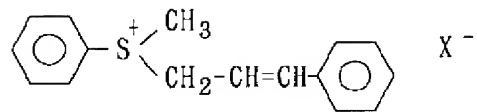
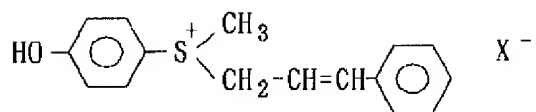
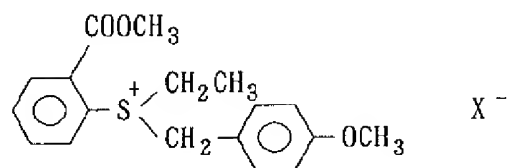
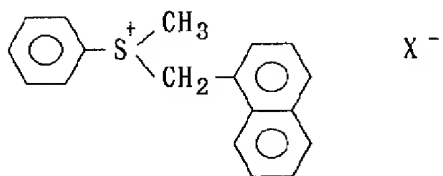
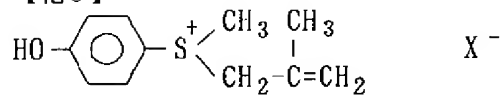
特開平6-345726



【0015】

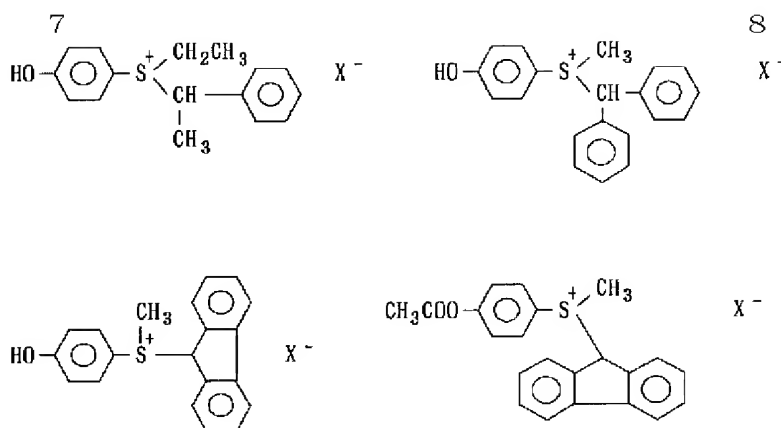


20 【化6】



【0016】

※ ※ 【化7】



【0017】本発明において、重合開始剤である前記スルホニウム塩化合物は、カチオン重合性化合物と配合してカチオン重合組成物として用いられる。カチオン重合性化合物としては、次のような化合物が挙げられる。

(a) エポキシ基を有する化合物として、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物

【0018】(b) ビニル化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル等のアルキルジビニルエーテル類；1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-m-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物等

【0019】(c) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキ

* サビシクロ[2, 2, 2]オクタン, 1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン等

【0020】(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等や1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 5]デカン等のスピロオルソエステル化合物等である。

【0021】これらは、単独若しくは2種以上を併用して用いても差し支えない。(a)～(d)の内で、殊に(a)のエポキシ基を有する化合物が好んで使用される。

【0022】本発明において、前記スルホニウム塩化合物とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、スルホニウム塩化合物0.01～20部、好ましくは0.1～10部の割合で配合する。このスルホニウム塩化合物が量が少いと、カチオン重合性化合物の硬化性が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。

【0023】本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物は、加熱により容易に硬化できる。熱硬化する場合は、30～200℃、好ましくは、50～180℃の範囲で使用される。

【0024】本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物は、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に短時間で硬化することができる。電離性放射線による硬化の場合は、通常0.5～60 Mradの線量の範囲が使用でき、1～50 Mradの範囲が好ましい。なお、電離性放射線および熱を併用して硬化させることも可能である。

【0025】本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物に、p-メトキシフェノールやフェノチアジン等の増感剤を併用すると、光硬化を著しく加速することができる。

【0026】本発明のスルホニウム塩化合物は、一般に単独で使用されるが、他のカチオン重合開始剤と併用して用いることもできる。更に、前記(a)のエポキシ基を有する化合物を用いる場合は、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられている、フェノール系硬化剤、酸無水物類硬化剤等の硬化剤を性能が損なわない範囲内で併用して用いてもよい。

【0027】前記のカチオン重合性化合物に本発明の開始剤を配合して使用する際に、必要に応じて反応性希釈剤、硬化促進剤、溶剤、顔料、染料、カップリング剤、無機充填剤、炭素繊維ガラス繊維、界面活性剤等を添加して使用される。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により、更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何等限定されるものではない。

【0029】(実施例1)ベンジルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成
ベンジルフェニルスルフィド8.01gとジメチル硫酸5.05gを混合し、50℃で25時間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体のベンジルフェニルメチルスルホニウムスルフェートを得た。

収率：99%

ベンジルフェニルメチルスルホニウムスルフェート3.26gを蒸留水5gとメチルエチルケトン(以下、MEKと言う)2gの混合溶液に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。

収率：87%

【0030】得られたベンジルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3032, 1584, 1497, 1480, 1450, 1428, 1340, 1001, 750, 701, 657

【0031】(実施例2)4-クロロフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成
4-クロロフェニルベンジルスルフィド7.04gとジメチル硫酸3.78gをメタノール4gに溶解させ、50℃で2日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-クロロフェニルベンジルメチルスルホニウムスルフェートを得た。

収率：40%

4-クロロフェニルベンジルメチルスルホニウムスルフェート3.61gを蒸留水20gに溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌して冷却した。析出した化合物を濾別後、40℃で減圧乾燥させた。収率：60%

【0032】得られた4-クロロフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3036, 1578, 1482, 1425, 1398, 1098, 1000, 826, 750, 702, 661

【0033】(実施例3)4-メチルフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成
4-メチルフェニルベンジルスルフィド6.43gとジメチル硫酸3.78gをメタノール4gに溶解させ、50℃で4日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-メチルフェニルベンジルメチルスルホニウムスルフェートを得た。

収率：99%

4-メチルフェニルベンジルメチルスルホニウムスルフェート3.40gを蒸留水20gに溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌して冷却した。析出した化合物を分離後、40℃で減圧乾燥させた。収率：83%

【0034】得られた4-メチルフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3034, 1594, 1496, 1457, 1424, 810, 771, 702, 660

【0035】(実施例4)ビニルベンジル-4-メチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

ビニルベンジル-4-メチルフェニルスルフィド7.21gとジメチル硫酸3.78gをメタノール4gに溶解させ、50℃で3日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体のビニルベンジル-4-メチルフェニルメチルスルホニウムスルフェートを得た。収率：99%

ビニルベンジル-4-メチルフェニルメチルスルホニウムスルフェート3.66gを蒸留水5gとMEK2gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。収率：77%

得られたビニルベンジル-4-メチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3029, 2932, 1598, 1494, 1447, 1425, 1090, 999, 920, 809, 709, 661

【0036】(実施例5)ベンズヒドリルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

ベンズヒドリルフェニルスルフィド8.29gとジメチル硫酸3.78gをアセトニトリル2gに溶解させ、5

11

0℃で5日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体のベンズヒドリルフェニルメチルスルホニウムスルフェートを得た。収率：73%

ベンズヒドリルフェニルメチルスルホニウムスルフェート4.03gを蒸留水5gとMEK3gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却した。析出した化合物を分離後、40℃で減圧乾燥させた。収率：69%

【0037】得られたベンズヒドリルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3031, 1662, 1519, 1496, 1450, 1427, 998, 750, 704, 661

【0038】(実施例6) シンナミルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

シンナミルフェニルスルフィド8.29gとジメチル硫酸3.78gをアセトニトリル2gに溶解させ、50℃で5日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体のシンナミルフェニルメチルスルホニウムスルフェートを得た。収率：99%

シンナミルフェニルメチルスルホニウムスルフェート3.52gを蒸留水5gとMEK2gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却した。析出した化合物を分離後、40℃で減圧乾燥させた。収率：78%

得られたシンナミルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3030, 1598, 1495, 1450, 1432, 1000, 973, 750, 702, 658

【0039】(実施例7) β -メタリルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

β -メタリルフェニルスルフィド8.29gとジメチル硫酸3.78gを混合し、50℃で5日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の β -メタリルフェニルメチルスルホニウムスルフェートを得た。収率：77%

β -メタリルフェニルメチルスルホニウムスルフェート3.52gを蒸留水5gとMEK2gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却した。析出した化合物を分離後、40℃で減圧乾燥させた。収率：71%

【0040】得られた β -メタリルフェニルメチルスル

12

ホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3039, 1636, 1473, 1451, 1432, 1001, 751, 658

【0041】(実施例8) 1-ナフチルメチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成
1-ナフチルメチルフェニルスルフィド7.51gとジメチル硫酸3.78gをアセトニトリル2gに溶解させ、50℃で5日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の1-ナフチルメチルフェニルメチルスルホニウムスルフェートを得た。収率：81%

1-ナフチルメチルフェニルメチルスルホニウムスルフェート3.76gを蒸留水5gとMEK2gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却した。析出した化合物を分離後、40℃で減圧乾燥させた。収率：77%

【0042】得られた1-ナフチルメチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3037, 1596, 1449, 1427, 998, 798, 752, 660

【0043】(実施例9) 4-ヒドロキシフェニルシンナミルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

4-メチルチオフェノール7.01gとシンナミルブロマイド9.85gを混合し、室温で1時間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-ヒドロキシフェニルシンナミルメチルスルホニウムブロマイドを得た。収率：54%

4-ヒドロキシフェニルシンナミルメチルスルホニウムブロマイド3.37gを蒸留水10gとMEK7gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水40gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。収率：96%

【0044】得られた4-ヒドロキシフェニルシンナミルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3490, 1600, 1585, 1500, 1288, 1249, 1087, 979, 836, 757, 702, 664

【0045】(実施例10) 4-ヒドロキシフェニルクロチルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

4-メチルチオフェノール7.01gとクロチルブロマイド6.78gをメタノール3gに溶解させ、50℃で21日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-ヒドロキシフェ

10

20

30

40

50

ニルクロチルメチルスルホニウムブロマイドを得た。

収率：49%

4-ヒドロキシフェニルクロチルメチルスルホニウムブロマイド2.75gを蒸留水5gとMEK5gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。 収率：85%

【0046】得られた4-ヒドロキシフェニルクロチルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3516, 1603, 1588, 1503, 1441, 1286, 1220, 1091, 997, 842, 662

【0047】(実施例11) 4-ヒドロキシフェニル- β -メタリルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

4-メチルチオフェノール7.01gと β -メタリルクロライド4.53gをメタノール2gに溶解させ、50℃で22日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-ヒドロキシフェニル- β -メタリルメチルスルホニウムクロライドを得た。 収率：37%

4-ヒドロキシフェニル- β -メタリルメチルスルホニウムクロライド2.31gを蒸留水5gとMEK2gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。 収率：65%

【0048】得られた4-ヒドロキシフェニル- β -メタリルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3516, 1603, 1589, 1502, 1441, 1422, 1286, 1219, 997, 842, 662

【0049】(実施例12) 4-ヒドロキシフェニル- α -フェネチルエチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

α -フェネチル-4-ヒドロキシフェニルスルフィド6.91gと沃化エチル6.24gを混合し、室温で6ヶ月間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-ヒドロキシフェニル- α -フェネチルエチルスルホニウムアイオダイドを得た。 収率：69%

4-ヒドロキシフェニル- α -フェネチルエチルスルホニウムアイオダイド3.36gを蒸留水5gとMEK2gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。

収率：76%

【0050】得られた4-ヒドロキシフェニル- α -フェネチルエチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3496, 1599, 1584, 1494, 1451, 1264, 1208, 832, 702, 664

【0051】(実施例13) 4-ヒドロキシフェニルベンズヒドリルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

4-ヒドロキシフェニルベンズヒドリルスルフィド8.77gとジメチル硫酸5.05gを混合し、50℃で3日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-ヒドロキシフェニルベンズヒドリルメチルスルホニウムスルフェートを得た。 収率：92%

4-ヒドロキシフェニルベンズヒドリルメチルスルホニウムスルフェート4.19gを蒸留水5gとMEK2gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。

収率：75%

【0052】得られた4-ヒドロキシフェニルベンズヒドリルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 3470, 1599, 1586, 1495, 1451, 1421, 1293, 1046, 748, 704, 661

【0053】(実施例14) 4-ヒドロキシフェニル-9'-フルオレニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

4-ヒドロキシフェニル-9'-フルオレニルスルフィド8.71gとジメチル硫酸5.05gを混合し、50℃で24時間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の4-ヒドロキシフェニル-9'-フルオレニルメチルスルホニウムスルフェートを得た。 収率：76%

4-ヒドロキシフェニル-9'-フルオレニルメチルスルホニウムスルフェート4.17gを蒸留水10gとMEK5gの混合溶媒に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水40gを加え、よく攪拌して冷却し、二層分離した上澄み液を除去後、40℃で減圧乾燥させた。 収率：73%

【0054】得られた4-ヒドロキシフェニル-9'-フルオレニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートのIR吸収スペクトルデータは以下のとおりであった。

15

IR (KBr, cm^{-1}): 3515, 1603, 1589, 1503, 1441, 1421, 1286, 997, 842, 747, 662

【0055】(実施例15~46)

<硬化性能テスト>実施例1~14で合成した化合物をプロピレンカーボネートに溶解させ、ERL-4221 (UCC社製脂環型エポキシ) およびUVR-6410 (UCC社製グリシジル型エポキシ) に純分として2.5部になるように各エポキシ樹脂に添加し、配合物を調整した。この配合物についてDSCおよびUV-DSC測定を行い、DSC測定では、発熱ピークのトップ温度、UV-DSC測定では、光照射から発熱のトップピークまでの時間を求めた。なお、DSC測定条件およびUV-DSC測定条件は下記の通りであり、その測定結果を表1~3に示した。

【0056】DSC測定条件

16

DSC測定機器 : DSC220C (セイコー電子工業社製)

雰囲気 : 窒素ガス気流中 30ml/分

昇温速度 : 10°C/分

サンプル量 : 0.3~0.8mg

【0057】UV-DSC測定条件

DSC測定機器 : DSC220C (セイコー電子工業社製)

UV照射器 : 超高圧水銀灯

雰囲気 : 窒素ガス気流中 30ml/分

測定温度 : 50°C

サンプル量 : 0.1~0.3mg

膜厚 : 2~10 μm

照度 : 10mW/ cm^2 (365nm)

【0058】

【表1】

表 1

実施例	スルホニウム塩 化合物	エポキシ樹脂	DSCピークの トップ温度(℃)
実施例 15	実施例 1	ERL-4221	94
実施例 16	実施例 2	同上	83
実施例 17	実施例 3	同上	105
実施例 18	実施例 4	同上	111
実施例 19	実施例 7	同上	118
実施例 20	実施例 9	同上	97
実施例 21	実施例 10	同上	120
実施例 22	実施例 14	同上	90
比較例 1	比較試料 1	同上	174
比較例 2	比較試料 2	同上	136

表 2

実 施 例	スルホニウム塩 化合物	エポキシ樹脂	DSCピークの トップ温度(℃)
実施例 23	実 施 例 1	UVR-6410	124
実施例 34	実 施 例 2	同 上	113
実施例 25	実 施 例 3	同 上	139
実施例 26	実 施 例 4	同 上	175
実施例 27	実 施 例 9	同 上	86
比較例 3	比較試料 1	同 上	227
比較例 4	比較試料 2	同 上	185

【0060】

* 30 * 【表3】

表 3

実施例	スルホニウム塩化合物	エポキシ樹脂	DSCのトップピークまでの時間(sec.)
実施例 28	実施例 1	ERL-4221	*1 9.2
実施例 29	実施例 2	同上	*1 9.2
実施例 30	実施例 3	同上	*1 10.4
実施例 31	実施例 4	同上	*1 10.4
実施例 32	実施例 5	同上	*2 11.6
実施例 33	実施例 6	同上	*1 11.6
実施例 34	実施例 7	同上	*1 10.4
実施例 35	実施例 8	同上	*1 10.4
実施例 36	実施例 10	同上	*1 11.0
実施例 37	実施例 11	同上	*1 11.6
実施例 38	実施例 12	同上	*3 27.3
実施例 39	実施例 13	同上	*1 10.4
実施例 40	実施例 14	同上	*4 24.9
比較例 5	比較試料 1	同上	ピークを示さず
比較例 6	比較試料 2	同上	ピークを示さず

*1: p-メトキシフェノールを 2.5部加えた。

*2: フェノチアジンを 1.0部加えた。

*3: N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンを2.0部加えた。

*4: p-ジメチルアミノ安息酸イソアミルを2.0部加えた。

【0061】(比較例1~6)本発明の対比用試料1として、ベンジル-4-シアノピリジニウムヘキサフロロアンチモネートを開始剤に用い、また、対比用試料2として、ベンジルジメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートを開始剤に用い、実施例と同様に各々ERL-4221(UCC社製脂環型エポキシ)、およびUV
R-6410(UCC社製グリシジル型エポキシ)に純
分として2.5部を各々添加して配合物を調整し、DS
CおよびUV-DSC測定を行い、発熱ピークのトップ
温度、UV-DSC測定では、光照射から発熱のトップ
ピークまでの時間を求めた。これらの結果を纏めて前記*

*の表1~3に示した。

【0062】

【発明の効果】本発明の重合開始剤は、連鎖重合型のた
め、加熱により、カチオン重合性化合物を短時間で重
合、硬化させる働きを持つ。また、増感剤との併用で光
重合開始能力が飛躍的に向上し、カチオン重合性化合物
を光により重合、硬化することができる。更に、本発明
の重合開始剤は、芳香族スルホニウム塩化合物なので、
重合開始剤自身は低臭気または無臭気であり、重合開始
剤の分解物も低臭気または無臭気となる。